Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Marburg a. d. Lahn
Direktor: Professor Dr. H. Meerwein.

Thioharnstoff
in der quantitativen Analyse

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von
Hertha Ohle
aus Hanau am Main.

Marburg 1939

Druck: Buchdruckerei Hamel, Marburg

Als Dissertation angenommen am 10. November 1938
Berichterstatter: Dozent Dr. Mahr
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Meerwein
Tag der mündlichen Prüfung: 17. November 1938.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547922_0191

In neuerer Zeit geht neben der immer ausgedehnteren Anwendung physikalisch-chemischer Methoden, wie Colorimetrie und Potentiometrie, das Bestreben der analytischen Chemie dahin, Bestimmungsformen zu verwenden, die sich durch möglichst große Empfindlichkeit, weitgehende Spezifität und charakteristische Färbung der Niederschläge auszeichnen.

In dieser Hinsicht war die Einführung organischer Reagenzien von großer Bedeutung, deren Anwendung außer den erwähnten Vorteilen mit einer für die quantitative Analyse günstigen Vergrößerung des Moleküls verbunden ist.

Die verwendeten organischen Reagenzien können mit dem zu bestimmenden Metallion in der verschiedensten Art reagieren. Es können sich normale Salze bilden, wie mit Anthranil-[1]) und Pikrolonsäure[2]), oder aber sie reagieren unter Bildung schwerlöslicher Verbindungen, die zu der großen Gruppe der Innerkomplexverbindungen gehören, wie z. B. die Fällung des Aluminiums mit Oxychinolin[3]), die Fällung des Mittels als Dimethylglyoxim oder die Bestimmung des Kupfers mit Dithizon[4]). Außerdem eignet sich die Bildung organischer Ein- und Anlagerungsverbindungen nach Art der Amminkomplexe zur quantitativen Wägungs- bzw. Abscheidungsform.

Zur letztgenannten Gruppe gehört z. B. die Bestimmung des Zinks nach S p a k u als $[Zn\,Py_2\,(SCN)_2]$[5]) und des Nickels als $[Ni\,Py_4\,(SCN)_2]$[6]) oder die Bestimmung des Kupfers als $[Cu\,Bzd]\,(SCN)_2$[7]).

Einen gewissen Nachteil dieser Amminkomplexe und eine Einschränkung ihrer Anwendbarkeit in der Analyse bedeutet ihre Empfindlichkeit gegenüber H-Ionen, mit denen die eingelagerten Amine die betreffenden Onium-Verbindungen bilden, sodaß sie stabile Komplexe nur in neutraler bis alkalischer Lösung bilden können. Immerhin zeigen die bisherigen Anwendungen dieses Komplextypus, daß die Abwandlung der analytischen Eigenschaften eines Metallions durch Komplexbildung mit einem Neu-

1) H. Funk: Z. analyt. Ch. 91, 332 (1933).
2) F. Hecht: Z. analyt. Ch. 95, 152 (1933).
3) Berg: Z. analyt. Ch. 71, 369 (1927).
4) H. Fischer: Angew. Chem. 47, 90 (1934).
5) G. Spaku: C. 1923 II 508.
6) G. Spaku: Z. analyt. Ch. 71, 442 (1927).
7) G. Spaku: Z. analyt. Ch. 102, 350 (1935).

tralteil zu neuen und analytisch brauchbaren Reaktionen führen kann.

Den erwähnten Nachteil der Säureempfindlichkeit der Amminkomplexe kann man nun dadurch ausschalten, daß man als Komplexbildner einen nicht-basischen Neutralteil anwendet. Als solcher empfiehlt sich der Thioharnstoff.

Schon der Entdecker des Thioharnstoffs Reynolds[8]) weist auf die Neigung dieses Körpers hin, mit Metallsalzen Molekülverbindungen zu bilden. Nach ihm haben sich unter anderen Rathke[9]), Kurnakow[10]), Lecher[11]) und vor allem Rosenheim[12]) und Kohlschütter[13]) eingehend mit dem Bau und den Eigenschaften dieser Metallthioharnstoff-Verbindungen befaßt. Nach diesen überaus zahlreichen Literaturangaben bildet der Thioharnstoff mit Metallsalzen leicht Komplexe, deren Charakter als Ein- oder Anlagerungsverbindungen u. a. von Hantzsch[14]) durch Änderung der Leitfähigkeit von Metallsalzlösungen auf Zusatz von Thioharnstoff festgestellt wurde.

Bei den Quecksilbersalzen zeigte sich z. B., daß $[Hg(ThH)_4]Cl_2$[15]) als vollständige Einlagerungsverbindung ein starker, in drei Ionen zerfallener Elektrolyt, $[Hg(ThH)_2Cl_2]$ als neutrale Anlagerungsverbindung ein Nichtelektrolyt ist. Außerdem sind alle Übergangsformen bekannt, wie die Reihe

$$[Cu(ThH)_3]Cl \rightarrow [Cu(ThH)_2Cl] \rightarrow$$
$$[Cu(ThH)Cl_2]\ Me \rightarrow [Cu\,Cl_3]\ Me_2$$ zeigt.

Ebenso konnte Kurnakow zeigen, daß der Thioharnstoff auch gemischte Amminkomplexe bildet, indem er die Verbindungen

$$Pt\,Cl_2\ 4ThH$$
$$Pt\,Cl_2\ 2ThH\ 2NH_3$$
$$Pt\,Cl_2\ 2ThH\ 2Pyr$$ herstellte.

Das Auffälligste aller dieser Thioharnstoffkomplexe war, im Gegensatz zu den erwähnten Amminkomplexen, ihre außerordentliche Stabilität gerade in sauerer Lösung. Ein Hauptgrund hierfür ist der chemisch-neutrale Charakter des Thioharnstoffs, der keinen Zerfall der Metallkomplexe in saurer Lösung durch Bindung des Thioharnstoffs zu Thiuroniumsalzen bewirkt. Zwar lassen sich aus nichtwässerigen Lösungsmitteln Salze des Thioharnstoffs

8) Reynolds A. 150, 224 (1869).
9) Rathke B. 14, 1780 (1881). B. 17, 297 (1884).
10) J. pr. Ch. 50, 481 (1894). J. pr. Ch. 51, 234 (1895).
11) Lecher A. 438, 169 (1924).
12) Rosenheim, Z. anorg. Ch. 34, 62 (1903). Z. anorg. Ch. 49, 13 (1906).
13) Kohlschütter B. 36, 1151 (1903). A. 349, 232 (1906).
14) Hantzsch, Z. anorg. Ch. 25, 332.
15) ThH = Thioharnstoff.

isolieren, in denen er als einsäurige Base reagiert. Aber in wässriger Lösung verhält er sich neutral und zeigt nach Messungen von Trübsbach[16]) eine noch geringere Leitfähigkeit als der Harnstoff. Bei Gegenwart von Wasser besitzt er dementsprechend, wir auch aus optischen Messungen von Großmann[17]) hervorgeht, praktisch keine Protonenaffinität, seine Salze sind dementsprechend vollständig gespalten[18]).

Die komplexen Thioharnstoffverbindungen sind oft viel stabiler als die Amminkomplexe, dies zeigt sich beispielsweise darin, daß aus einer mit genügend Thioharnstoff versetzten Kupfersalzlösung mit Schwefelwasserstoff kein Kupfersulfid gefällt werden kann.

Als weiterer Unterschied zwischen Amminkomplexen und Thioharnstoffkomplexen fällt auf, daß Thioharnstoff nur eine Koordinationsstelle besetzt[19]), obwohl er zwei Aminogruppen enthält. Nach Pfeiffer[20]) erklärt sich dieses Verhalten dadurch, daß die Nebenvalenz vom Schwefel und nicht von einer der Aminogruppen des Moleküls ausgeht. Hierauf beruht dann auch die formale Übereinstimmung der Thioharnstoffsalze mit denen des Thioäthers und des Harnstoffs, die auch durch Nebenvalenz des Schwefels bzw. Sauerstoffs zum Metall gebunden sind. Ebenso konnte Kurnatow zeigen, daß die Komplexbildungsfähigkeit des Thioharnstoffs an den Schwefel des Moleküls gebunden ist[21]), denn Ersatz des Schwefels bedeutet eine wesentliche Änderung, Ersatz der Aminogruppen bewirkt nur eine unbedeutende Variation dieser Eigenschaft. Guanidin und Harnstoff liefern z. B. nur unbeständige, säureempfindliche Komplexe, während Thioamide und Thioäther dem Thioharnstoff analoge Verbindungen bilden. Deshalb kann man wohl annehmen, daß die vielseitige und starke Komplexbildungsfähigkeit des Thioharnstoffs mit seinem Dipolcharakter zusammenhängt. Über das Dipolmoment des Thioharnstoffs selbst ist nichts bekannt, in Analogie mit den Verhältnissen bei korrespondierenden Sauerstoff- und Schwefelverbindungen ist zwar anzunehmen, daß dem Thioharnstoff ein nicht vom Harnstoff sehr verschiedenes Dipolmoment zukommt. Wenn er jedoch in Bezug auf Komplexbildung diesen so stark übertrifft, so liegt es an der leichteren Polarisierbarkeit. Denn, wie die Beständigkeit der Aquo- und Amminkomplexe zeigt, kommt es im starken Feld eines

16) Trübsbach: Z. phys. Chem. 16, 709 (1895).
17) Großmann: Ch. Z. 31, 1192 (1907).
18) Walker: Soc. 67, 582 (1895); Wood: Soc. 83, 568 (1903).
19) Kohlschütter: A. 349, 232 (1906).
20) Pfeiffer: Organ. Molekülverbindungen.
21) Kurnakow: J. pr. Ch. 51, 234 (1895).

kleinen oder hochgeladenen Kations weniger auf das ursprünglich vorhandene Dipolmoment an, als vielmehr auf das induzierte Moment, die Polarisierbarkeit. Ist außer dem Thioharnstoff in dem komplexen Molekül ein stärker polarisierbares Anion vorhanden, z. B. J' oder Br', so bilden sich zuerst Anlagerungsverbindungen, erst wenn mehr Thioharnstoff eingeführt wird, wird das Halogen in die zweite Sphäre gedrängt und eine Einlagerungsverbindung gebildet. Daher ist es nicht verwunderlich, daß der Thioharnstoff besonders stabile Komplexe gerade mit den kleinen Ionen der edleren Metalle, besonders denjenigen mit nicht abgeschlossener Elektronenkonfiguration, bildet. Ob es sich daneben bei dem besonders stabilen Cu I- und Hg II-Salzen noch um Atombindung handelt, wie in den sog. Durchdringungskomplexen

$$[CO(NH_3)_6]''' \quad \text{oder} \quad [Fe^{II}(CN)_6,]'''$$

ist noch nicht untersucht.

Einerseits wegen der großen Komplexbildungsfähigkeit und andererseits wegen der Unbeeinflußbarkeit durch Säure wurden Untersuchungen über die analytische Verwendbarkeit des Thioharnstoffs angestellt. Es wurden deshalb die Literaturangaben über Komplexe des Thioharnstoffs auf Hinweise für die analytische Brauchbarkeit der beschriebenen Salze hin durchgesehen. Trotz der großen Zahl von Thioharnstoffkomplexsalzen, die bereits bekannt waren, sind Angaben über die analytische Brauchbarkeit der einzelnen Verbindungen nicht vorhanden. Untersuchungen in dieser Richtung mußten also den Gegenstand vorliegender Arbeit bilden.

Darüber hinaus aber interessierte das Gebiet vom komplexchemischen Standpunkt aus, denn die oft sehr eigentümlich und verschieden angegebene Zusammensetzung der in der Literatur bekannten Komplexverbindungen machten es wahrscheinlich, daß in vielen Fällen nicht die höchste mit dem betreffenden Ion mögliche Koordinationszahl erreicht war. Auch war offenbar nicht immer genügend zwischen Ein- und Anlagerungsverbindung unterschieden worden. Z B. wurde eine Verbindung $2Pb(NO_3)_2$ 11 ThH beschrieben und auch durch eigene Untersuchungen sichergestellt. In Übereinstimmung mit dem von Weinland[22]) formulierten Nitrat des Cu I $[Cu_2\,5ThH]\,(NO_3)_2$ ist auch dieses kompliziert gebaute Salz wohl als zweikernig anzunehmen und ihm daher folgende Formel zuzuerteilen

$$[5ThH > Pb - ThH - Pb < 5ThH]\;(NO_3)_4$$

in der das Blei koordinativ sechswertig auftritt. Da aber bisher nur Thioharnstoffkomplexe des Bleis mit der Höchstkoordinationszahl 4

22) Weinland: Chem. d. Komplexverbindungen, Seite 390.

bekannt waren, z. B. $Pb(SCN)_2 \cdot 4ThH$, war es von Interesse festzustellen, ob mit Thioharnstoff beim Blei überhaupt die Koordinationszahl 6 erreicht werden konnte. Es wurden deshalb Thioharnstoffkomplexe des $Pb(ClO_4)_2$ und $Pb(ClO_3)_2$ hergestellt, weil von diesen schwer polarisierbaren und räumlich großen Anionen eine Komplexbildung mit dem Kation am wenigsten zu erwarten war. Das neu hergestellte Blei-Thioharnstoff-Perchlorat zeigte tatsächlich die Zusammensetzung $Pb(ClO_4)_2 \cdot 6ThH$, ebenso ergab die Analyse für das entsprechende Chlorat $Pb(ClO_3)_2 \cdot 6ThH$. Die maximale Koordinationszahl ist also bei den Bleithioharnstoffsalzen 6.

Beim Thallium konnten auch vom Perchlorat und Chlorat nur die Salze mit der Koordinationszahl 4 hergestellt werden. Nach der eigenen und der von Rosenheim angegebenen Analyse des $TlNO_3 \cdot x\,ThH$ hätte man im Gegensatz zu der angegebenen Formel $TlNO_3 \cdot 4\,ThH$ das Salz eher als $Tl_2(NO_3)_2 \cdot 7\,ThH$ ansprechen sollen. Dieser Formel widersprach aber das an den neu hergestellten und analysierten Verbindungen $Tl\,ClO_4 \cdot 4\,ThH$ und $Tl\,ClO_3 \cdot 4ThH$ festgestellte koordinativ vierwertige Verhalten des Thalliums gegenüber Thioharnstoff. Nach sorgfältigem Umkristallisieren des Nitrats sprachen die Analysenwerte dann auch unbedingt für die Formulierung als $Tl\,NO_3 \cdot 4\,ThH$.

Von den hier erwähnten Komplexsalzen fielen besonders das $2\,Pb(NO_3)_2 \cdot 11\,ThH$, das $Tl\,NO_3 \cdot 4\,ThH$ und $Tl\,ClO_4 \cdot 4\,ThH$ wegen ihrer außerordentlichen Schwerlöslichkeit auf, die beim Blei allerdings nur in thioharnstoffgesättigter Lösung groß genug ist. In der gesättigten Lösung ist nämlich das Gleichgewicht zwischen Blei-Aquo Ionen und Blei-Thioharnstoff-Ionen soweit zugunsten des komplexen Thiocarbamidions verschoben, daß sich vollständig das schwer lösliche Blei-Thioharnstoff-Nitrat bilden kann. Deshalb kann das Blei von allen gewöhnlich vorkommenden Metallen getrennt werden, wenn man seine salpetersaure Lösung mit Thioharnstoff sättigt; in diesem Fall fällt das schwerlösliche Salz aus, während die löslichen Thioharnstoffkomplexe oder die Nitrate der anderen Metalle in Lösung bleiben.

Als Wägungsform kommt diese Verbindung nicht in Frage, da sie außer in gesättigter Thioharnstofflösung in allen üblichen Waschflüssigkeiten leicht löslich ist. Zur Bestimmung des Bleis löst man daher die außer dem Blei-Thioharnstoffnitrat auch überschüssigen Thioharnstoff enthaltende Fällung in Wasser auf und kann dann aus der wässerigen Lösung das nunmehr ohne fremde Begleitmetalle vorliegende Blei bequem als Chromat abscheiden und gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmen.

Von praktischer Bedeutung ist ferner, daß weder verdünntes Königswasser noch Weinsäure die Fällung als Blei-Thioharnstoff-nitrat stören, dadurch eignet sich diese Methode ganz besonders zur Bleibestimmung in Legierungen. Vor allem erlaubt sie auch eine schnelle Analyse zinnhaltiger Bleilegierungen, bei derem üblichen Aufschluß mit Salpetersäure stets eine bleihaltige Zinnsäure abgeschieden wird, sodaß in dem Filtrat der Zinnsäure entweder zu wenig Blei gefunden wird, oder die Zinnsäure erst in umständlicher Weise aufgeschlossen werden muß. Löst man die Legierung jedoch vollständig in Königswasser, sodaß kein unlöslicher Rückstand vorhanden ist, so kann man nach der vorgeschlagenen neuen Methode nunmehr alles Blei auch neben den in Lösung befindlichen Metallen abscheiden. Die im praktischen Teil angeführten Beleganalysen über Bleibestimmung in Lösungen, die die verschiedensten anderen Metalle enthielten, sowie die Bleibestimmung in Sn, Bi, Sb, Cu, Cd, Fe, Ni und Zn haltigen Legierungen lieferten gute Werte.

Ein dem Blei ähnliches Verhalten zeigt nun das Thallium. Die Unlöslichkeit seiner Nitrat-Thioharnstoff-Verbindung im Überschuß des Fällungsmittels ergab ebenfalls eine Möglichkeit, Thallium von allen wichtigen Metallen, außer Blei, zu trennen. Weitere Untersuchungen zeigten, daß auch das oben erwähnte $Tl\,ClO_4 \cdot 4\,ThH$ ebenso schwerlöslich ist. Da das $Pb\,(ClO_4)_2 \cdot 6\,ThH$ ziemlich leicht löslich ist, ergibt sich somit die Möglichkeit über das Perchlorat das Thallium auch vom Blei zu trennen. Die unten angegebenen Analysen zeigen, daß in überchlorsaurer Lösung Thallium durch Zusatz von Thioharnstoff von allen Metallen durch eine einmalige Fällung getrennt werden kann. Nur bei Gegenwart von Blei ist der Niederschlag bleihaltig und muß einmal umgefällt werden. In der wässerigen Lösung dieses Salzes wird Thallium gravimetrisch als Chromat, oder aber, nach Oxydation mit Brom, jodometrisch bestimmt.

Alle übrigen Thalliumbestimmungen und Trennungen, z. B. die Fällung als Chromat, Jodid und mit Thionalid, verlangen, da Thallium als Thalli- und Thalloion auftreten kann, die Abwesenheit starker Oxydationsmittel und eine eindeutige Oxydationsstufe des Thalliums.

Es konnte nun gezeigt werden, daß mit Thioharnstoff sowohl Thallo- als auch Thallisalze, unabhängig von der Gegenwart anderer Oxydationsmittel, quantitativ als $Tl\,ClO_4 \cdot 4\,ThH$ abgeschieden werden, da in diesem Falle der Thioharnstoff selbst als Reduktionsmittel wirkt.

Bei den anderen Elementen zeigen die in der Literatur bekannten Thioharnstoffkomplexsalze der übrigen Säuren (aus-

genommen einige Metalle der Platingruppe) kein analytisch interessantes Verhalten. Deshalb mußte untersucht werden, ob nicht Salze der komplexen Metallthioharnstoffionen anderer, weniger gebrauchter Anionen von analytischer Verwendbarkeit wären. Es empfahl sich daher, daß von C. Mahr[23]) bereits für die Ausfällung von Quecksilber und Kupfer benutzte Reinecke Salz auf sein Verhalten gegen die Thioharnstoffkomplexe der anderen Metalle zu untersuchen. Während vom Reinecke-Salz selbst in stark saurer Lösung nur die Tl, Hg, Ag und Cu I-Salze unlöslich sind, konnten nach Zusatz von Thioharnstoff zur Lösung außer diesen Metallen auch Kadmium, in geringem Maße auch Wismut und Blei als Thioharnstoff-Reinecke-Salze gefällt werden.

Besonders das Kadmium-Salz,

$$Cd\left[\begin{matrix}Cr\,(SCN)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]_2 \cdot 2\,ThH$$

erwies sich als zur Bestimmung des Kadmiums geeignet. Die Verbindung fällt als praktisch unlöslich aus, wenn man eine schwach saure Kadmiumsalzlösung mit 1%iger Thioharnstofflösung und Reinecke-Salz versetzt. Man kann diesen Niederschlag gravimetrisch bestimmen, wobei der geringe Kadmiumgehalt von nur 12,47%, verbunden mit der außerordentlichen Schwerlöslichkeit, auch die mikrochemische Bestimmung kleinster Kadmiummengen ermöglicht. Ebenso vorteilhaft erwies sich die jodometrische Bestimmung des Niederschlages, indem man nach Oxydation des Chroms zu Chromat dieses titrimetrisch erfaßte. Durch eine einmalige Fällung konnte so Cadmium von Arsen, Antimon und allen Elementen der Ammonsulfidgruppe getrennt werden. Vor allem wurde die praktisch wichtige Cadmium-Zink-Trennung untersucht. Es gelang ohne weiteres, 0,1% Cadmium durch eine einmalige Fällung neben Zink genau zu bestimmen. Wie die unten angeführten Beleganalysen zeigen, ist diese Bestimmungsmethode des Cadmiums auch in stark jodidhaltiger Lösung möglich, was im Hinblick auf die Wismut-Cadmium-Trennung[24]) mittels Jodid wichtig ist.

Außer dem Hg [R Ke]$_2$[25]) ist auch das Hg [R Ke]$_2 \cdot 2$ ThH auffallend schwer löslich. Durch die Anlagerung des Thioharnstoffs geht zwar die größere Spezifität verloren, aber durch die Vergrößerung des Moleküls enthält der Niederschlag nur noch 20,2% Quecksilber und ist durch seine kristalline Beschaffenheit gut filtrierbar und besser auszuwaschen. Deshalb eignet sich die

23) C. Mahr: Z. anorg. Ch. 225, 386 (1935); Z. analyt. Ch. 104, 241 (1936).
24) Strebinger und Ortner: Z. analyt. Ch. 107, 14 (1936).
25) [R Ke] = $\left[\begin{matrix}Cr\,(SCN)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]$

Fällung und Wägung als $Hg[RKe]_2 \cdot 2ThH$ besonders zur mikrochemischen Bestimmung des Quecksilbers, wie die erhaltenen Analysenergebnisse zeigten.

Durch die Existenz beständiger, starker Thioharnstoffkomplexe auch in wässeriger Lösung erlangt der Thioharnstoff eine dem Ammoniak und anderen starken Komplexbildnern, z. B. dem Cyanion, ähnliche lösende Wirkung auf schwerlösliche Metallverbindungen. Deshalb lösen sich die im Wasser schwerlöslichen Silber- und Kupfer-Halogenide in Thioharnstofflösung leicht auf, auch das schwer lösliche Jodid des Thalliums setzt sich mit Thioharnstoff unter Bildung einer komplexen, allerdings schwerlöslichen Thioharnstoffverbindung um. Von analytischem Interesse ist die Löslichkeit des schwerlöslichen Quecksilberjodids in Thioharnstoff zu dem farblosen $[Hg(ThH)_2J_2]$. Aus der wässerigen Lösung dieses Komplexes kann das Quecksilber mit Reinecke-Salz als $Hg[RKe]_2 \cdot 2ThH$ quantitativ abgeschieden und bestimmt werden.

Diese einfache Bestimmung des Quecksilbers im Quecksilberjodid bietet einen großen Vorteil gegenüber allen bislang zur Analyse dieser Verbindung vorgeschlagenen Methoden. Bisher wurde entweder das Quecksilber vor der Bestimmung des Jods mit Formalin herausreduziert[26]) oder das störende Jod mußte mit Kaliumchlorat[27]) oder Salpeterschwefelsäure[28]) vor der Quecksilberbestimmung herausoxydiert werden. Die erwähnte, viel einfachere Fällung als $Hg[RKe]_2 2ThH$ ergab Quecksilberwerte, die den theoretischen sehr nahe kamen. Diese Methode kann daher speziell für die Analyse des Quecksilberjodids empfohlen werden.

Eine weitere Anwendung des Thioharnstoffs in der quantitativen Analyse ergibt sich aus folgenden Überlegungen: In den letzten Jahren sind die colorimetrischen Apparaturen soweit verbessert worden, daß die Colorimetrie nicht nur zur Erfassung sehr kleiner Stoffmengen anzuwenden, sondern auch anstelle der Waage in die quantitative Analyse einzusetzen ist. Man kann farbige Niederschläge anstelle sie zu trocknen und zu wägen, oft schneller und bequemer in einem geeigneten Lösungsmittel auflösen und colorimetrisch bestimmen. Besonders bequem und einfach gestaltet sich diese Methode, seit man durch die Einführung absolut-colorimetrischer Methoden, etwa mittels Graulösung nach A. Thiel und R. Diehl[29]), von der zeitraubenden Herstellung einer Ver-

---

26) Kötzegi: Z. analyt. Ch. 108, 350 (1937).
27) Bender: Z. analyt. Ch. 57, 490 (1918).
28) Jounsco und Popaska: Z. analyt. Ch. 104, 320 (1936).
29) A. Thiel: Z. analyt. Ch. 94, 170 (1933). A. Thiel und R. Diehl: Marburger Sitzungsberichte 66, 65 (1931). A. Thiel und R. Diehl: Marburger Sitzungsberichte 67, 11 (1932).

gleichslösung unabhängig ist. Da viele Innerkomplexsalze in organischen Lösungsmitteln löslich sind, ist dieses Prinzip weitgehend anwendbar, zumal die Anwesenheit ungefärbter Verunreinigungen, z. B. auch Zusätzen zur Waschflüssigkeit, unschädlich ist. Dadurch wird das nach manchen Vorschriften nötige Waschen nacheinander mit verschiedenartigen Waschflüssigkeiten überflüssig. Im Thioharnstoff besitzen wir nun einen Stoff, der vermöge seiner komplexbildenden Eigenschaft die Auflösung von sonst unlöslichen Verbindungen in geeigneten Lösungsmitteln bewirkt.

Die schon in dieser Arbeit, oder in früheren Arbeiten von C. Mahr[30]), zur gravimetrischen Bestimmung von Cadmium, Quecksilber und Kupfer verwandten schwerlöslichen Komplexe $Cd\,[R\,Ke]_2 \cdot 2\,ThH$, $Hg\,[R\,Ke]_2 \cdot 2\,ThH$ bzw. $Hg\,[R\,Ke]_2$ und $Cu\,[R\,Ke]$ enthalten das rotfärbende Ion der Reinecke-Säure. Bringt man diese Salze ohne Zerstörung des Anions in Lösung, so kann man aus der auftretenden Rotfärbung auf die Menge des Niederschlags schließen. Die erwähnten Niederschläge lösen sich glatt in Methylaethylketon, wenn man durch einen Zusatz von Thioharnstoff die Bildung löslicher Thioharnstoffkomplexe ermöglicht. Sowohl die blaßrote Cadmium- und Quecksilber-, als auch die gelbe Kupfer-Verbindung lösen sich mit der dem Reinecke-Ion eigenen tiefroten Farbe und können so mit der möglichen Ablesgenauigkeit absolut-colorimetrisch bestimmt werden.

Ob es sich bei den Thioharnstoffmetallsalzen der Reinecke-Säure um Ionen- oder Atom-Bindungen handelt, ist noch fraglich. Da sie sich nur in dissoziierenden organischen Lösungsmitteln, wie Methylaethylketon, Alkohol und Aceton lösen, nicht aber in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, könnte man sie in diesen Lösungen vielleicht als in Ionen gespalten annehmen. Auffällig ist, daß in jedem Fall die Extinktionswerte für gleiche Mengen Reinecke-Anion, mögen diese aufgelöstem Kupfer, Cadmium- oder Quecksilbersalz entstammen, innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig vom Kation und auch weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel sind. Ein Zusatz von 50% Alkohol bzw. Aceton zum Methylaethylketon änderte die Werte nicht. Für die quantitative colorimetrische Bestimmung sind diese Verhältnisse günstig, dadurch bleiben Schwankungen in der Zusammensetzung des Lösungsmittels als auch ein Gehalt des feuchten Niederschlages an Waschflüssigkeit ohne Einfluß auf die Analysenergebnisse.

Außer dieser ausgezeichneten Fähigkeit zur Komplexbildung wurde bei den Untersuchungen die Aufmerksamkeit auch auf die leichte Oxydierbarkeit des Thioharnstoffs gelenkt, die bereits bei

30) C. Mahr: Z. analyt. Ch. 104, 241 (1935); Z. anorgan. Ch. 225, 386 (1935).

der Thalliumbestimmung erwähnt wurde. In saurer Lösung ist der Thioharnstoff ein starkes Reduktionsmittel, dessen Redoxpotential offenbar etwa zwischen dem der Jodwasserstoffsäure und des Schwefelwasserstoffs liegt. Wie bei der Alkylierung und Acylierung[32]) reagiert der Thioharnstoff auch bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln in seiner tautomeren Imidform

$$\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}S \quad \begin{matrix} \longrightarrow NH_2 \\ \longleftarrow NH \end{matrix} \quad \!\!>\!C{-}SH$$

Amidform Imidform

und liefert primär die Salze seines zweibasischen Disulfids.

$$2\,\begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix}\!\!>\!C{=}SH \xrightarrow[{}^1/_2\ O_2]{2HX} \begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix}\!\!>\!C{-}S{-}S{-}C\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix} \cdot 2HX$$

Zur Oxydation eignen sich alle stärkeren Oxydationsmittel[33]). Definiert ist dieser Reaktionsablauf jedoch nur in stark saurer Lösung, denn nur die Salze des Disulfids sind beständig, nicht aber die freie Base. In neutraler bzw. alkalischer Lösung treten daher durch den Zerfall des Disulfids in seine Hydrolysenprodukte Schwefel, Zyanamid und Thioharnstoff unübersichtliche Nebenreaktionen auf.

$$SS^{35}) \rightarrow S + ThH + C\!<\!\begin{matrix} N \\ NH_2 \end{matrix}$$

Es konnte nun gezeigt werden, daß auch die Oxydation mit Chromat in saurer Lösung zum Disulfid führt. Diese Reaktion verläuft schnell und quantitativ; da das entstandene Disulfid unter normalen Bedingungen gegen einen Überschuß des Oxydationsmittels indifferent ist, konnte diese Reaktion benutzt werden, um mit einer wässerigen Thioharnstofflösung als Reduktionsmittel Chromat in stark sauerer Lösung maßanalytisch zu bestimmen. Der Endpunkt der Titration wird durch die Entfärbung einer als Indikator zugegebenen Jodkaliumstärkelösung angezeigt.

$$2\,ThH + {}^1/_3\,K_2Cr_2O_7 \xrightarrow{H_2SO_4} SS + {}^1/_3\,Cr_2(SO_4)_3$$

Eine $^1/_{10}$molare Thioharnstofflösung hat obigem Reaktionsmechanismus entsprechend die Reduktionswirkung einer $^1/_{10}$ normalen

31) Rathke: B. 14, 1771 (1881); Werner: Soc. 115, 1171 (1919).
32) Werner: Soc. 109, 1123 (1916).
33) Storch: Mh. 11, 452 (1890). Fichter und Wenk: B. 45, 1526 (1914). Werner: Soc. 101, 2170 (1912). Böeseken: Proc.Vol. XXXIX Nr. 6 (1936).
34) Fromm und Heyder: B. 42, 3804 (1909).
35) SS = Thioharnstoffdisulfid.

Lösung. Auffälligerweise ist diese maßanalytische Bestimmung des Chromats auch neben Cupri- und Ferri-Ionen möglich, die durch die Einstellung des Gleichgewichtes

$$2\,Cu^{\cdot\cdot}\ (2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}) + 2\,J' \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}\ (2\,Fe^{\cdot\cdot}) + J_2$$

eine direkte jodometrische Bestimmung des Chromats unmöglich machen. Nun sind zwar auch bei der Titration mit Thioharnstoff am Endpunkt Jodionen vorhanden, aber bei der geringen als Indikator zugegebenen Menge liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite der Cupri- und Ferri-Ionen, sodaß nach Reduktion des Chromats das anwesende Kupfer und Eisen keine störende Jodausscheidung bewirkt.

Das bei der Reaktion entstehende Disulfid ist nun andererseits auch ein schwaches Oxydationsmittel und scheidet aus saurer Kaliumjodidlösung bis zur Einstellung des Gleichgewichts $S\,S + 2\,J' \rightleftarrows 2\,ThH + J_2$ Jod aus. Man sollte also einen Einfluß des entstandenen Disulfids auf das als Indikator zugegebene Jodid erwarten. Im Falle der Chromattitration ist aber diese Oxydationswirkung des dabei entstehenden Disulfids nicht störend, weil nur eine außerordentlich geringe Jodkonzentration vorhanden ist, aber eine direkte jodometrische Bestimmung des Thioharnstoffs ist deshalb wegen der dabei immer mehr steigenden Jodionenkonzentration unmöglich. Selbst die Titration in stark verdünnte Lösung nach W e r n e r [36]) lieferte schlechte Werte.

Um festzustellen, ob bei den als Indikator zugesetzten Kaliumjodidmengen eine Indikatorkorrektur nötig war, wurde das Gleichgewicht $S\,S + 2\,J' \rightleftarrows 2\,ThH + J_2$ näher untersucht, indem die nach Einstellung des Gleichgewichts vorhandene Jodmenge durch Extinktionsmessung mit dem König-Martens Spektralphotometer bestimmt wurde. Da die Extinktion einer Jodlösung vom Jodidgehalt abhängt, weil sich das Gleichgewicht $J_2 + J' \rightleftarrows J'_3$ einstellt, wurden die Messungen beim isosbestischen Punkt ausgeführt, um so unter allen Umständen von einem Einfluß der Jodidkonzentration auf die Färbung der Jodlösung unabhängig zu sein. Überdies war bei den Versuchen die Jodausscheidung in allen Fällen so gering, daß alles Jod praktisch als J'_3 vorlag. Die Gleichgewichtskonstante errechnete sich dementsprechend aus

$$S\,S + 3\,J' \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{H_2SO_4}} 2\,ThH + J_3',$$

$$K\ 17{,}5^0 = \frac{[S\,S]\ \cdot\ [J']^3}{[ThH]^2\ \cdot\ [J'_3]}$$

$$\log\ K\ 17{,}5^0 = 3{,}97848$$

$$\text{zu}\qquad K\ 17{,}5^0 = 0{,}95\ \cdot\ 10^4$$

36) Werner: Soc. 83, 1 (1903).

Das Gleichgewicht liegt also soweit zugunsten des Disulfids, daß bei der Titration eine störende Jodausscheidung nicht in Frage kommt und keine Indikatorkorrektur nötig ist.

Diese direkte maßanalytische Bestimmung des Chromats, die also nicht wie die jodometrische Bestimmung durch Ferri- und Cupri-Salze oder Molybdate und Vanadate gestört wird, ist von praktischer Bedeutung zur schnellen Bestimmung des Chromgehalts in legierten Stählen, deshalb wurde die Methode außer an Lösungsgemischen auch an Mn, Mo, Wo und V-haltigen Stahlproben der Firma K r u p p geprüft.

Diese Methode kann auch umgekehrt benutzt werden, um schnell und bequem Thioharnstoff zu bestimmen, indem man eine vorgelegte Chromatlösung bis zur Entfärbung mit der zu analysierenden Thioharnstofflösung zersetzt. Es ließ sich dadurch die mit Schwierigkeiten verbundene Schwefelbestimmung neben Blei in den oben erwähnten Thioharnstoffkomplexen auf einfache Weise umgehen. Die wässerigen Lösungen der Thioharnstoffkomplexsalze wurden auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und mit dieser Lösung die vorgelegte angesäuerte Chromatlösung bis zur Entfärbung der Kaliumjodidstärkelösung titriert.

Praktischer Teil

I. Darstellung und Analyse neuer Thioharnstoffkomplexsalze . . . . . .

II. Die Fällung des Bleies als $2\,Pb(NO_3)_2 \cdot 11\,ThH$ . .

III. Die Fällung des Thalliums als $TlClO_4 \cdot 4\,ThH$ . . .

IV. Die Bestimmung des Cadmiums als $Cd\,[R\,Ke]_2 \cdot 2\,ThH$ und seine Trennung vom Zink . . . . . .

V. Mikrochemische Bestimmung des Cadmiums als $Cd\,[R\,Ke]_2 \cdot 2\,ThH$ . . . . . .

VI. Mikrochemische Bestimmung des Quecksilbers als $Hg\,[R\,Ke]_2 \cdot 2\,ThH$ . . . . . .

VII. Die Bestimmung des Quecksilbers in Quecksilberjodid als $Hg\,[RKe]_2 \cdot 2\,ThH$ . . . . . .

VIII. Colorimetrische Bestimmung des als Reineckesalz ausfallenden Cadmiums, Quecksilbers und Kupfers . . .

IX. Die Titration von Chromat mit Thioharnstoff . . .

X. Die Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen Jod und Thioharnstoff . . . . . .

I.

Darstellung und Analyse neuer Thioharnstoffkomplexsalze.

Zur Analyse der anschließend beschriebenen, neu dargestellten Salze wurde das Blei aus der wässerigen Lösung als Chromat abgeschieden und bestimmt; ebenso eignete sich zur Analyse des Thalliums die Bestimmung als Chromat. Der Stickstoffgehalt dieser leicht verbrennbaren Salze wurde durch Halbmikro-Verbrennung nach Dumas bestimmt. Um den Schwefel der Thalliumsalze als Bariumsulfat zu ermitteln, mußte der Thioharnstoff vor der Fällung quantitativ zu Sulfat oxydiert werden. Hierzu eignet sich die Oxydation mit Brom, die in der Kälte zum Disulfid, beim Kochen aber bis zum Sulfat führt. Das Thalliumsalz wird in 2 n Salzsäure gelöst, diese Lösung mit einigen Tropfen Brom versetzt, unter Rückfluß langsam erwärmt und schließlich zur vollständigen Oxydation 5 Minuten im Sieden gehalten. Dann wird der Rest des Broms verkocht, die Lösung verdünnt und aus ihr der Schwefel als Bariumsulfat gefällt. In den Bleisalzen war der Schwefel nicht in dieser Weise zu bestimmen, da die Gegenwart des Bleies zur Bildung störender Bleisulfatniederschläge führt; ebenso ergaben Bromstromanalysen keine übereinstimmenden Werte. Auch Rosenheim und Mitarbeiter geben keine Schwefelwerte ihrer analysierten Bleisalze an. Nach Auffindung der später beschriebenen Chromattitration mittels Thioharnstoff ergab sich jedoch ein einfacher Weg zur Bestimmung des Thioharnstoffgehaltes dieser Bleisalze; man verwendet in diesem Fall zur Titration eine bekannte wässerige Lösung der Bleithioharnstoffverbindung. Näheres über diese Bestimmung ist aus der später angegebenen Chromattitration mit Thioharnstoff zu ersehen.

A. Bleithioharnstoffsalze.

a) $2\,Pb(NO_3)_2 \cdot 11\,ThH$[1]).

Aus salpetersaurer Bleinitratlösung fällt auf Zusatz von Thioharnstoff sofort das Bleithioharnstoffnitrat in weißen Kristallnadeln aus. Dieses Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und aus beiden ohne Zersetzung umkristallisierbar. Der mit 50%igem, eisgekühltem Alkohol gut gewaschene und mit absolutem Alkohol nachgewaschene Niederschlag wurde bis zur Gewichtskonstanz

1) Rosenheim: Z. anorgan. Ch. 49, S. 18 (1906).

bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab in Übereinstimmung mit der von Rosenheim angegebenen Formel die Zusammensetzung $2\,Pb(NO_3)_2 \cdot 11\,ThH$

	Theoretischer Wert:	Gefunden:	
Pb	= 27,64%	27,43%	27,52%
N	= 24,28%	24,40%	
ThH	= 55,83%	55,72%	

b) $Pb\,(ClO_4)_2 \cdot 6\,ThH$

Zur Darstellung dieses Salzes wurde Bleikarbonat in Überchlorsäure gelöst, die sehr konzentrierte, 20% freie Überchlorsäure enthaltende Lösung wird mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Thioharnstofflösung versetzt. Nach kurzem Stehen kristallisieren aus dieser Lösung weiße, kompakte Kristallnadeln aus. Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Die Analysenwerte ergaben die Zusammensetzung $Pb\,(ClO_4)_2 \cdot 6\,ThH$.

	Theoretischer Wert:	Gefunden:	
Pb	= 24,02%	24,2%	24,4%
N	= 19,48%	19,6%	19,65%
ThH	= 52,83%	52,4%	52,5%

c) $Pb\,(ClO_3)_2 \cdot 6\,ThH$.

Es wurde zuerst versucht, die chlorsaure Lösung des Bleikarbonats mit Thioharnstoff zu fällen. Der ausfallende Niederschlag löste sich nicht ganz klar in Wasser und zeigte einen schwankenden Beigehalt von 43,2 — 44,86%. Er wurde als Thioharnstoffbleichlorid erkannt, das mit Schwefel verunreinigt war; in der sauren Lösung hatte der Thioharnstoff reduzierend auf die Chlorsäure eingewirkt. Diese unerwünschte Reaktion wurde durch Arbeiten in neutraler Lösung vermieden. Bleikarbonat wurde in unzureichender Menge Chlorsäure gelöst; nach dem Abfiltrieren des ungelösten Bleikarbonats wird die so erhaltene Bleichloratlösung mit dem gleichen Volumen kaltgesättigter Thioharnstofflösung versetzt. Nach kurzem Stehen scheidet sich ein schwachgelblicher, kristalliner Niederschlag aus, der sich klar in Wasser löst. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $Pb\,(ClO_3)_2 \cdot 6\,ThH$.

	Theoretischer Wert:	Gefunden:	
Pb	= 24,94%	25,1%	25,25%
N	= 20,23%	20,17%	20,10%

B. Thalliumthioharnstoffsalze.

a) $TlNO_3 \cdot 4\,ThH$[2]).

2) Rosenheim: Z. anorgan. Ch. 34, 73 (1903).

Aus neutraler oder salpetersaurer Thalliumnitratlösung fällt mit Thioharnstoff sofort ein aus feinen weißen Nadeln bestehender Niederschlag, der beim Trocknen schwachgelblich wird. Das Salz ist lichtempfindlich. Es färbt sich im Sonnenlicht grünlich, im Dunkeln tritt wieder Entfärbung ein; dieses Farbspiel läßt sich beliebig oft wiederholen. Die Thalliumbestimmung des in Wasser löslichen Salzes ergab 37,8%; 37,9%. Theoretischer Wert für 4 ThH = 35,8%; theoretischer Wert für 7/2 ThH = 38,36%. Auch Rosenheim erhielt Thalliumwerte, die etwa 2% höher liegen als die seiner Formulierung als $TlNO_3 \cdot 4$ ThH entsprechenden. Es wurde daher vermutet, daß hier eher eine dem Bleisalz $2\,Pb(NO_3)_2 \cdot 11$ ThH analoge Konstitution als $2\,TlNO_3 \cdot 7$ ThH vorläge. Die erhaltenen Stickstoff- und Schwefelwerte widersprachen dem jedoch.

Theoretischer Wert: für 4 ThH		Theoretischer Wert für 7/2 ThH	Gefunden:	
S	= 22,46%	21,06%	21,8%	21,9%
N	= 22,10%	21,00%	22,1%	22,16%

Als jedoch ein zweimal aus Wasser umkristallisiertes Präparat analysiert wurde, ergab sich in Übereinstimmung mit der Zusammensetzung $TlNO_3 \cdot 4$ ThH der Thalliumgehalt zu 35,4; 35,3%. Das Rohprodukt enthält also offenbar noch Thalliumnitrat als Verunreinigung und die zuerst vermutete Analogie zwischen den Blei- und Thalliumthioharnstoffnitration besteht also nicht.

b) $TlClO_4 \cdot 4$ ThH.

Überchlorsaure Thalliumsalzlösungen ergeben mit Thioharnstoff die sehr spezifische Fällung des Thalliumthioharnstoffperchlorates. Der Niederschlag besteht aus weißen, spitzen Kristallnadeln. Aus Wasser läßt sich das Salz unzersetzt umkristallisieren; die Analyse ergab die Zusammensetzung $TlClO_4 \cdot 4$ ThH.

Theoretischer Wert:		Gefunden:	
Tl	= 33,60%	33,9%	33,85%
S	= 21,09%	20,8%	21,4%
N	= 18,42%	18,6%	
ThH	= 50,05%	49,8%	

c) $TlClO_3 \cdot 4$ ThH.

Um dieses Salz darzustellen, wurde eine wässerige Thalliumacetatlösung mit demselben Volumen 5%iger Thioharnstofflösung versetzt, von einer evtl. ausfallenden Acetatverbindung abfiltriert, nochmals mit 20 ccm Wasser verdünnt und die so erhaltene Lösung tropfenweise mit 20%iger Natriumchloratlösung versetzt. Es fällt

sofort ein weißer kristalliner Niederschlag. Die Zusammensetzung ergibt sich zu $TlClO_3 \cdot 4\ ThH$.

	Theoretischer Wert:	Gefunden:	
Tl	= 34,51%	34,2%	34,1%
S	= 21,65%	21,3%	
N	= 18,96%	18,8%	18,85%

II.

Die Fällung des Bleies als $2\ Pb(NO_3)_2 \cdot 11\ ThH$.[1]).

Für die Bleifällung als Thioharnstoffnitrat ist die genaue Arbeitsvorschrift folgendermaßen: Die genügend Salpetersäure enthaltende Lösung wird soweit verdünnt, daß sie etwa 1—2 n an Salpetersäure ist. Das Gesamtvolumen soll nicht allzu groß sein, damit der Verbrauch an Thioharnstoff vermindert wird. Zu der Lösung gibt man das gleiche Volumen einer frisch bereiteten, bei etwa 25—30° gesättigten, einfach normalen salpetersauren Thioharnstofflösung, oder man sättigt beim Vorliegen großer Flüssigkeitsmengen die zu analysierende Lösung durch Zugabe von festem Thioharnstoff. Danach kühlt man durch Einstellen in Eis gründlich ab. In kleinen weißen, meist nadelförmigen Kristallen erscheint der Niederschlag; andere Fällungen, die bei Anwesenheit von Silber oder viel Kupfer beim ersten Zusatz des Thioharnstoffs entstehen können, lösen sich bei höheren Thioharnstoffkonzentrationen wieder auf. Zur abgekühlten Lösung setzt man noch eine kleine Menge festen Thioharnstoff hinzu. Es ist für die quantitative Abscheidung des Bleies wichtig, daß die Lösung an Thioharnstoff vollständig gesättigt und auf 0° abgekühlt ist. Nach ½ — 1stündigem Stehen in Eis filtriert man durch eine Glasnutsche und wäscht den Niederschlag mit einer eisgekühlten, etwa 1 bis bis 2 fach normalen Salpetersäure, die ebenfalls an Thioharnstoff gesättigt ist und bei 0° einen kleinen Bodensatz von Thioharnstoff hat. Nach beendetem Auswaschen saugt man scharf ab, löst nach Wechseln der Vorlage den Niederschlag durch heißes Wasser und wäscht gründlich mit kaltem Wasser nach. Das Filtrat ist nun eine fast neutrale, thioharnstoffhaltige Bleinitratlösung.

Zur Bestimmung des Bleies als Chromat versetzt man die Lösung mit 1 g Ammoniumacetat, erhitzt zum Sieden und fällt mit heißer Kaliumbichromatlösung das Bleichromat aus. Nach längerem Stehen filtriert man dieses durch einen Porzellanfiltertiegel ab, wäscht mit heißem Wasser nach und glüht im elektrischen Ofen

1) Z. anorgan. Ch. 234, 224 (1937).

bei 550°—600° bis zur Konstanz. Im übrigen kann man das ausgefällte Bleichromat natürlich auch jodometrisch bestimmen.

Zinn- oder antimonhaltige Legierungen werden auf dem Wasserbad in Königswasser gelöst, die etwas eingeengte Lösung wird dann auf 60—100 ccm verdünnt und mit 5—8 g festem Thioharnstoff versetzt, worauf sich beim Abkühlen der Bleiniederschlag abscheidet. Möglicherweise notwendiger Weinsäurezusatz ist ohne Einfluß auf die Bleibestimmung. Bei Gegenwart von Wismut ist der ausgewaschene Niederschlag schwach gelblich gefärbt, ein bemerkbarer Fehler wird dadurch aber nicht verursacht. Liegen besonders große Wismutmengen vor, so empfiehlt es sich, den Bleiniederschlag in Wasser zu lösen und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nochmals durch Thioharnstoffzusatz zu fällen.

Zur Ermittlung des Gewichts der Niederschläge wurde eine Halbmikrowage benutzt und die Wägung gegen einen gleichartigen Tiegel als Tara durchgeführt[2]). Die analysierte Bleinitratlösung enthielt in 10 ccm = 20,20 mg Blei.

Gegeben in mg Pb	Gefunden in mg Pb	Abweichung in mg	Bemerkungen:
20,20	20,29	+ 0,09	
20,20	20,21	+ 0,01	
20,20	20,26	+ 0,06	
20,20	20,11	— 0,09	Neben 1 g Weinsäure
101,00	101,12	+ 0,12	
20,20	20,31	+ 0,11	In verdünntem Königswasser
20,20	20,35	+ 0,15	Neben je 35 mg Cu, Hg, Cd.
20,20	20,39	+ 0,19	Neben je 35 mg Al, Sb, Sn.
20,20	20,32	+ 0,12	Neben je 35 mg Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Al und Zn.
20,20	20,35	+ 0,15	Neben 35 mg Ba (jodometr. best.)

Bleibestimmung in Legierungen:

Legierung I	enthält:	55,3% Sn;	44,75% Pb		
	gefunden:		44,87% Pb		
Legierung II	enthält:	40,5% Bi;	15,2% Sn;	12,5% Cd;	30,8% Pb.
	gefunden:				30,85% Pb.
Legierung III	enthält:	81,2% Cu;	10,0%	2,6% Zn; 0,7% Sb; 0,13% Ni;	4,25% Pb.
	gefunden:				4,26% Pb.

III.

Die Fällung des Thalliums als $TlClO_4 \cdot 4\,ThH$.

Für die Thalliumfällung als Thioharnstoffperchlorat ist die genaue Arbeitsvorschrift folgende: Die etwa 2% freie Überchlor-

2) C. Mahr: Z. anorgan. Ch. 109, 1 (1937).

säure enthaltende Lösung wird mit dem gleichen Volumen 10%iger Thioharnstofflösung versetzt. Den sofort ausfallenden Niederschlag läßt man noch ½ Stunde unter Kühlung mit fließendem Wasser stehen, da bei etwas höherer Temperatur das Salz merklich löslich ist. Nun filtriert man durch eine Glasnutsche, wäscht den Niederschlag mit kalter, schwach überchlorsaurer 5%iger Thioharnstofflösung aus, saugt scharf ab, löst nach Wechseln der Vorlage den Niederschlag in heißem Wasser auf und wäscht gründlich nach. Bei Gegenwart von Blei wird die so erhaltene Lösung erneut mit Überchlorsäure angesäuert, das Thallium mit Thioharnstoff nochmals ausgefällt und der Niederschlag in der gleichen Weise behandelt.

In der so erhaltenen thioharnstoffhaltigen Thalliumsalzlösung wird das Thallium am besten als Chromat bestimmt. Die fast neutrale Lösung des $TlClO_4 \cdot 4\,ThH$ versetzt man mit 5 ccm 10%igem Ammoniak, erhitzt zum Sieden und versetzt mit so viel Kaliumchromat, daß sie 2% davon enthält. Nach 12-stündigem Stehen wird durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert, mit 1%iger Kaliumchromatlösung gewaschen und mit 5—10 ccm 50%igem Alkohol bis zur Farblosigkeit nachgewaschen. Der Niederschlag wird dann bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Will man das Thallium maßanalytisch bestimmen, so eignet sich hierzu die jodometrische Bestimmung des Thalliums nach Proszt[1]), nur muß die Oxydation etwas abgeändert werden, denn außer der Oxydation des Thalliums muß vor der Titration auch der in der Lösung vorhandene Thioharnstoff oxydiert werden. Dies gelingt nur durch kräftiges Aufkochen mit einem Überschuß von Brom. Dadurch wird der Thioharnstoff vollständig zu Sulfat oxydiert und gegen Jod und Jodkalium indifferent.

Die wässerige Lösung des $TlClO_4 \cdot 4\,ThH$ säuert man schwach mit Salzsäure an, versetzt mit etwa 5 Tropfen Brom und kocht bis zum Verschwinden des Broms. Nach dem Erkalten der Lösung gibt man 5 Tropfen Bromwasser zu. Wenn die Oxydation vollständig war, muß hierdurch eine deutliche Gelbfärbung auftreten. Dieser Bromüberschuß wird dann durch 5 ccm 5%iger Phenollösung unschädlich gemacht. Auf Zugabe von Kaliumjodid kann dann das durch das Thallisalz ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert werden.

Über die Versuche, die zur Aufstellung der analytischen Arbeitsvorschrift führten, geben die folgenden Tabellen Auskunft.

Die analysierte Thalliumsulfatlösung enthielt nach 4 gut übereinstimmenden Bestimmungen nach der Chromatmethode in 10 ccm 30,93 mg Tl.

1) Proszt: Z. analyt. Ch. 73, 401 (1928).

a) Fällung in 2%iger $HClO_4$ und thioharnstoffgesättigter Lösung bei 0°.

Gegeben in mg Tl	Gefunden in mg Tl	Abweichung in mg	Bemerkungen:
30,93	30,87	— 0,06	
30,93	30,96	+ 0,03	
30,93	30,90	— 0,03	
30,93	31,01	+ 0,08	Neben je 35 mg Fe; Mn; Ni; Co; Cr; Al und Zn.
30,93	30,96	+ 0,03	Neben je 35 mg Hg; Cd u. Cu.

b) Fällung in 2%iger $HClO_4$ und thioharnstoffgesättigter Lösung bei 16°.

Gegeben in mg Tl	Gefunden in mg Tl	Abweichung in mg	Bemerkungen:
30,93	30,87	— 0,06	
30,93	31,0	+ 0,07	Neben je 35 mg Fe; Mn; Ni; Co; Cr; Al und Zn.
30,93	30,95	+ 0,02	Neben je 35 mg Hg; Cd; Cu.

c) Fällung in 2%iger $HClO_4$ und 5%iger Thioharnstofflösung bei 16°.

Gegeben in mg Tl	Gefunden in mg Tl	Abweichung in mg	Bemerkungen:
30,93	30,92	— 0,01	
30,93	30,99	+ 0,06	
61,86	62,03	+ 0,17	
30,93	30,84	— 0,09	Neben 200 mg Cu.
30,93	30,95	+ 0,02	Neben 100 mg Cu.
30,93	31,00	+ 0,07	Oxydiert zu $Tl^{\cdots}$ vor der Fällung.
30,93	30,98	+ 0,05	Oxydiert zu $Tl^{\cdots}$ vor der Fällung.
15,46	15,53	+ 0,07	Tl durch Titration bestimmt.
15,46	15,48	+ 0,02	Tl durch Titration bestimmt.

Zu den folgenden Analysen wurde eine Thalliumacetatlösung benutzt, die nach der Chromatmethode in 10 ccm = 32,23 mg Thallium enthielt.

Gegeben in mg Tl	Gefunden in mg Tl	Abweichung in mg	Bemerkungen:
32,23	32,32	+ 0,09	Neben je 200 mg Ba; Sr; Ca.
32,23	32,25	+ 0,02	Neben je 200 mg Ba; Sr; Ca.
32,23	32,40	+ 0,17	Neben 150 mg Bleiacetat.
32,23	32,45	+ 0,22	Neben 150 mg Bleiacetat.
32,23	32,05	— 0,18	Neben 100 mg Silberacetat.
32,23	32,34	+ 0,11	Neben 100 mg Silberacetat.

Liegt kein Blei oder Silber vor, so läßt sich das Thallium ebensogut als $TlNO_3 \cdot 4\,ThH$ fällen.

d) Fällung in salpetersaurer thioharnstoffgesättigter Lösung bei 0°.

Gegeben in mg Tl	Gefunden in mg Tl	Abweichung in mg	Bemerkungen:
48,10	48,04	— 0,06	
48,10	48,03	— 0,07	
96,20	96,33	+ 0,13	
48,10	48,18	+ 0,08	Neben je 35 mg Fe; Mn; Ni; Co; Cr; Al; Zn.
48,10	48,07	— 0,03	Neben je 35 mg Hg; Cd; Cu.

IV.

Die Bestimmung des Cadmiums als $Cd\,[RKe]_2 \cdot 2\,ThH$ und seine Trennung vom Zink[1]).

Analysenvorschrift: Die untersuchte Cadmiumsalzlösung kann bis normal an freier Mineralsäure sein. In Gegenwart sehr großer Fremdmetallmengen vermindert man die freie Säure auf etwa 0,1 n. Neutrale Lösungen sind entsprechend anzusäuern. Die Lösung versetzt man mit so viel 5%iger, filtrierter Thioharnstofflösung, daß der Gehalt an Thioharnstoff etwa 1% beträgt. Zur Fällung des Cadmiums setzt man eine filtrierte, ebenfalls etwa 1% Thioharnstoff enthaltende Lösung von Reineckesalz in mäßigem Überschuß hinzu. Man läßt ½ bis 1 Stunde in Eiswasser stehen und filtriert den blaßroten, fein kristallinen Niederschlag in einem Glasfiltertiegel ab. Becherglas und Niederschlag wäscht man mit eiskalter, 1%iger Thioharnstofflösung aus und verdrängt den Thioharnstoff der Waschflüssigkeit schließlich durch Auswaschen mit kleinen Mengen eisgekühlten absoluten Alkohols. Der Niederschlag wird bei 110°—120° getrocknet und die Cadmiummenge mit Hilfe des Faktors 0,1247 (Log F = 0,09592—1) berechnet. Beabsichtigt man den Niederschlag zu titrieren, so führt folgende Arbeitsweise zum Ziel: Man bringt den Cadmiumniederschlag auf ein quantitatives Filter, wäscht mit 1%iger Thioharnstofflösung aus, verascht das Filter in einem kleinen Nickeltiegel und glüht schwach, um alle organische Substanz zu zerstören. Den Rückstand schmelzt man mit einer kleinen Menge Natriumsuperoxyd auf, löst die chromathaltige Schmelze, verdünnt und kocht zur Zerstörung des überschüssigen Peroxyds eine Viertelstunde lang. Man versetzt mit Kaliumjodid und titriert das nach dem Ansäuern mit Schwefel- oder Salzsäure ausgeschiedene Jod in der bekannten Weise mit Thiosulfat. 1 ccm 0,1 n Thiosulfat entspricht 1,8735 mg Cd (log F = 0,27266).

1) Z. analyt. Ch. 109, 1 (1937).

Die analysierte Cadmiumsulfatlösung enthielt in 10 ccm = 10,185 mg Cadmium.

a) Titrimetrische Bestimmungen:

Gegeben in mg Cd	Gefunden in mg Cd	Abweichung in mg	Bemerkungen:
10,185	10,21	+ 0,025	
10,185	10,175	— 0,01	Mit 0,1n $Na_2S_2O_3$ titriert.
5,093	5,105	+ 0,01	
5,093	5,11	+ 0,02	
10,185	10,23	+ 0,05	Neben je 10 mg Co; Ni; Fe; Mn;
10,185	10,25	+ 0,06	Cr; Al und Zn.
10,185	10,21	+ 0,025	Neben je 10 mg Sb; As.
10,185	10,14	— 0,045	Neben 0,5 g KJ.
10,185	10,21	+ 0,025	
10,185	10,23	+ 0,027	Neben 1 g $ZnSO_4$
5,093	5,12	+ 0,027	
1,018	1,041	+ 0,023	Neben 1 g $ZnSO_4$
1,018	1,053	+ 0,035	Neben 1 g $ZnSO_4$

b) Gravimetrische Bestimmungen:

Gegeben in mg Cd	Gefunden in mg Cd	Abweichung in mg	Bemerkungen:
5,09	5,12	+ 0,03	
5,09	5,09	± 0	
2,54	2,55	+ 0,01	
2,54	2,53	— 0,01	
2,54	2,57	+ 0,03	
5,09	5,09	± 0	Neben je 10 mg Co; Ni; Fe; Mn;
5,09	5,17	+ 0,08	Cr; Al und Zn.
5,09	5,21	+ 0,12	Neben 1 g $ZnSO_4$
5,09	5,08	— 0,01	Neben 2,5 g $ZnSO_4$
5,09	5,10	+ 0,01	Neben 1 g KJ.
5,09	5,11	+ 0,02	In 0,5 n HCl.
5,09	5,13	+ 0,04	In 1n HCl.

V.

Mikrochemische Bestimmung des Cadmiums als $Cd\,[RKe]_2 \cdot 2\,ThH$.

Die Fällungen wurden in einem Emichschen Filterbecher ausgeführt, alle Lösungen wurden vor der Verwendung durch Hartfilter filtriert. Die Wägungen wurden mit einer Kuhlmann-Wage gegen einen gleichen Filterbecher ausgeführt.

Arbeitsvorschrift: Die ganz schwach salzsaure Lösung wird mit einem geringen Überschuß einer 2% Thioharnstoff enthaltenden Reinecke-Salzlösung gefällt. Nach einstündigem Stehen in Eiswasser wird abfiltriert, mit etwa 5 ccm 1%iger Thioharnstofflösung

von 0° gut gewaschen, dann der scharf trocken gesaugte Niederschlag mit einigen Tropfen eisgekühltem, absolutem Alkohol gewaschen und schließlich der Niederschlag bei 110° getrocknet. Die analysierte Cadmiumsulfatlösung enthielt im ccm 1,355 mg Cadmium.

Gegeben in mg Cd	Niederschlag in mg	Gefunden in mg Cd	Abweichung in mg
0,339	2,650	0,331	— 0,008
0,678	5,428	0,677	— 0,001
1,355	10,845	1,353	— 0,002

VI.

Mikrochemische Bestimmung des Quecksilbers als Hg $[RKe]_2 \cdot 2$ ThH.

Arbeitsvorschrift: In einem Emichschen Filterbecher wird die Quecksilberlösung mit 1 Tropfen 2n Salzsäure angesäuert, auf 35° erwärmt, mit dem gleichen Volumen 2%iger Thioharnstofflösung versetzt und dann mit Reinecke-Salz in geringem Überschuß gefällt. Nach 30 Minuten wird filtriert, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100°—110° getrocknet. Die analysierte Quecksilberchloridlösung enthielt im ccm 0,763 mg Quecksilber.

Gegeben in mg Hg	Niederschlag in mg	Gefunden in mg Hg	Abweichung in %
0,763	3,793	0,769	+ 0,5
0,763	3,800	0,770	+ 0,7
0,763	3,747	0,760	— 0,5
1,526	7,664	1,554	+ 1,8
1,526	7,629	1,547	+ 1,3

VII.

Bestimmung des Quecksilbers im Quecksilberjodid als Hg $[RKe]_2 \cdot 2$ ThH.

Quecksilberjodid wird in 5%igem Thioharnstoff gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Reinecke-Salzlösung in geringem Überschuß gefällt. Dann wird die Lösung so verdünnt, daß sie 1%ig an Thioharnstoff ist. Nach kurzem Stehen kann das ausgeschiedene Hg $[RKe]_2 \cdot 2$ ThH durch einen Filtertiegel filtriert werden, worauf es gut mit kaltem Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet wird.

Gegeben in mg HgJ_2	Gegeben in mg Hg	Gefunden in mg Hg	Abweichung in mg
32,08	14,16	14,19	+ 0,03
21,70	9,58	9,60	+ 0,02

VIII.

Kolorimetrische Bestimmung des als Reineckesalz ausfallenden Cadmiums, Quecksilbers und Kupfers.

Das Lösungsmittel: Das technische Methylaethylketon zeigte nach einmaliger Destillation im sichtbaren Gebiet des Spektrums keine Absorption. Der Siedepunkt des benutzten Produktes lag bei 73° (theoretisch 80°). Als wahrscheinliche Verunreinigungen sind Alkohol, Aceton und Wasser anzunehmen. Es zeigte sich aber, daß die Änderung des Lösungsmittels, z. B. Zusatz von 50% Aceton oder 50% Alkohol, ohne Einfluß auf die Absorption ist. Das einmal destillierte technische Produkt kann also zu den Messungen unbedenklich verwendet werden. Wie sich bei der Verarbeitung feuchter Niederschläge herausstellt, ist ein Einfluß geringer Wassermengen ebenfalls zu vernachlässigen. Größere Wassermengen wirken störend, da aus den Ketonlösungen hierdurch die unlöslichen Salze wieder ausfallen. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur der Lösung von 16°—18° mit einem einstufigen Leitz-Kolorimeter mit Spektralfiltereinsatz gegen eine Graulösung der Absolutextinktion 0,5 ausgeführt.

Analysenmethode: Das Cadmium wird auf die weiter vorne angegebene Weise als $Cd\,[RKe]_2 \cdot 2\,ThH$ gefällt, der Niederschlag mit Hilfe eines Haubenexikators durch eine Glasnutsche filtriert, mit 1%iger Thioharnstofflösung gewaschen, scharf abgesaugt und auf den Glasfilter direkt in Methylaethylketon gelöst. Die tiefrote Lösung wird in ein 25 cm Kölbchen gesaugt, mit Methylaethylketon aufgefüllt und gemessen.

In entsprechender Weise wird die mehrfach erwähnte Fällung des Quecksilbers als $Hg\,[RKe]_2 \cdot 2\,ThH$ behandelt. Hier empfiehlt es sich durch Zusatz von festem Thioharnstoff die Löslichkeit des Niederschlags zu verbessern.

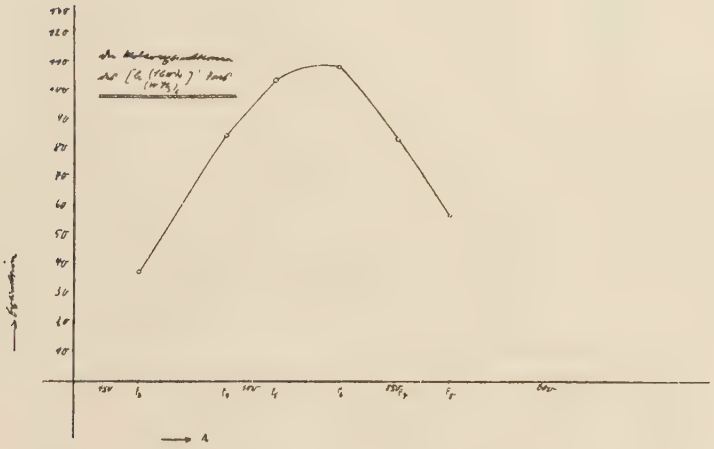
Zur Bestimmung des Kupfers wird die salzsaure Kupferlösung bei Siedetemperatur mit Kaliumzinnchlorür reduziert und mit Reinecke-Salz als Cu(RKe) gefällt. Der gelbe Niederschlag löst sich auf Zusatz von festem Thioharnstoff mit tiefroter Farbe in Methylaethylketon.

Um festzustellen, in welchem Spektralbereich die Messungen am zweckmäßigsten durchzuführen sind, wurde die Absorption des

Reinecke-Salzes und seiner Verbindungen im sichtbaren Gebiet des Spektrums bestimmt.

Molarextinktionen für das Reinecke-Ion:

Filter:	$NH_4[RKe]$	$Cd[RKe]_2 \cdot 2\,ThH$	$Hg[RKe]_2 \cdot 2ThH$
$F_3 = 462$	37,9	37,3	—
$F_4 = 462$	88,1	84,9	86,4
$F_5 = 509$	102,7	103,8	102,7
$F_6 = 531$	107,1	107,8	108,1
$F_7 = 551$	—	83,0	82,9
$F_8 = 569$	—	56,6	59,1



Im Spektralbereich des Filters 5 und 6 liegt also ein sehr flaches Absorptionsmaximum. Es wurden vorerst die abgestimmten Schichthöhen für F_5 festgelegt, das Volumen der Lösung war in jedem Fall 25 ccm.

a) Abgestimmte Schichthöhe für Cadmium:

Gegeben in mg Cd	Graulösung	Lösung	Abgestimmte Schichthöhe
13,55	40	20,0	6,77
27,10	40	10,1	6,84
6,77	20	19,9	6,74
10,16	20	13,4	6,80
2,71*	25	25,3	6,82

* gelöst in 10 ccm.

Mittelwert der abgestimmten Schichthöhe für Cd = 6,8 mm

b) Abgestimmte Schichthöhe für Quecksilber:

Gegeben in mg Hg	Graulösung	Lösung	Abgestimmte Schichthöhe
30,52	40	16,0	12,20
15,26	30	24,2	12,30
9,92	20	24,9	12,35
8,39	15	22,2	12,38
7,63	10	16,1	12,28

Mittelwert der abgestimmten Schichthöhe für Hg = 12,3 mm

c) Abgestimmte Schichthöhe für Kupfer:

Gegeben in mg Cu	Graulösung	Lösung	Abgestimmte Schichthöhe
23,71	40	12,8	7,64
11,85	30	19,2	7,58
10,67	20	14,2	7,52
17,78	30	12,9	7,64
23,71	40	12,8	7,60

Mittelwert der abgestimmten Schichthöhe für Cu = 7,6 mm

Stellt man nun bei den Messungen auf der Lösungsseite die abgestimmte Schichthöhe ein, so entspricht 1 mm Graulösung = 1 mg des zu bestimmenden Metalls in 25 ccm Lösung. Zur Erhöhung der Genauigkeit kann man beide Seiten beliebig oft multiplizieren. Mit Hilfe der abgestimmten Schichthöhe wurden die folgenden Analysen durchgeführt.

1. Cadmiumbestimmungen.

Gegeben in mg Cd	Lösung	Gefunden in mg Cd	Abweichung in mg
27,10	6,8	27,2	+ 0,10
13,55	13,6	13,5	— 0,05
10,16	13,6	10,1	— 0,06
6,78	13,6	6,85	+ 0,07

Die folgenden Bestimmungen des Cadmiums in eingewogenen Niederschlägen zeigt die Unabhängigkeit von Schwankungen in der Zusammensetzung des Lösungsmittels

Einwage in mg	Gegeben in mg Cd	Lösung	Gefunden in mg Cd	Zusatz
70,28	8,76	13,6	8,8	— —
84,55	10,55	13,6	10,5	50% Alkohol
69,56	8,67	13,6	8,7	50% Aceton
96,89	12,08	13,6	12,1	200 mg ThH

2. Quecksilberbestimmungen.

Gegeben in mg Hg	Lösung	Gefunden in mg Hg	Abweichung in mg
30,52	12,3	30,5	— 0,02
15,26	24,6	15,4	+ 0,14
12,21	24,6	15,25	+ 0,04
6,10	24,6	6,05	— 0,05

3. Kupferbestimmungen.

Gegeben in mg Cu	Graulösung	Gefunden in mg Cu	Abweichung in mg
35,56	7,6	35,5	— 0,06
23,71	15,2	23,8	+ 0,09
17,78	15,2	17,8	+ 0,02
11,85	15,2	11,8	— 0,05
4,74	22,8	4,7	— 0,04

Da inzwischen ein Zeiß-Stufenphotometer zur Verfügung stand wurden die Quecksilberwerte auf dessen Filter S 53 umgestellt, dessen Filterschwerpunkt mit dem Filter 6 des Colorimeters zusammenfällt. Wenn der Niederschlag in 10 ccm gelöst wird, beträgt bei einer Schichtdicke von 2 cm die Extinktion für 1 mg Quecksilber im Mittel = 0,214; das entspricht einer Molarextinktion von 107,5.

Gegeben in mg Hg	Extinktion	Bemerkungen
2,5	0,533	Mittelwert für 2,5 mg Hg = 0,536
2,5	0,540	Mittelwert für 1,0 mg Hg = 0,214
2,5	0,536	
1,0	0,222	Entspricht 1,035 mg Hg
1,0	0,210	Entspricht 0,978 mg Hg

IX.

Die Titration von Chromat mit Thioharnstoff.

Eine wässerige Thioharnstofflösung reduziert eine schwefelsaure Chromatlösung quantitativ zu Chromisulfat. — Dem schon im theoretischen Teil besprochenen Reaktionsmechanismus entsprechend, wurden 0,1 Mol = 7,610 g Thioharnstoff (Kahlbaum „reinst") in Wasser gelöst und zum Liter aufgefüllt. Mit dieser Lösung wurde 0,1 n Chromatlösung titriert. Als Indikator auf noch nicht reduziertes Chromat wurde Kaliumjodid-Stärke zugegeben und bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert. Hierbei ergab sich, daß bei sehr hoher Jodidkonzentration zu viel Thioharnstoff

verbraucht wird; dieser Mehrverbrauch beruht auf der Jodausscheidung durch das bei der Reaktion entstehende Disulfid. Man kann diesen Indikatorfehler vollständig ausschalten, wie später auch Gleichgewichtsbestimmungen zeigen, wenn man Kaliumjodid nur in geringer Menge zugibt.

Genaue Analysenvorschrift: Die etwa auf 100 ccm aufgefüllte Chromatlösung wird mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure angesäuert, die ungefähr 25° warme Lösung wird dann mit Stärke und 1—2 ccm einer 1%igen Kaliumjodidlösung versetzt und tropfenweise mit Thioharnstoff bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert. Wenn die austitrierte Lösung nach etwa 1 Minute keine erneute Blaufärbung zeigt, ist die Titration beendet. Anstelle von Schwefelsäure kann man auch mit Salzsäure ansäuern, nicht aber mit Essigsäure oder Salpetersäure; kleine Mengen Nitrat stören jedoch nicht. Die austitrierten Lösungen bläuen nicht nach. Eine im Dunkeln aufbewahrte Thioharnstofflösung hatte nach 3 Monaten ihren Titer nicht geändert.

ccm 0,1 n K_2CrO_4	ccm 0,1 n ThH	Bemerkungen:
5,00	4,99	5 ccm konz. H_2SO_4; 25°
4,00	4,00	5 ccm konz. H_2SO_4; 25°
4,00	4,00	Zimmertemperatur
3,00	2,98	2 n H_2SO_4; 25°
3,00	2,99	2 n H_2SO_4; 25°
3,00	3,02	2 n H_2SO_4; 0°
20,00	19,85	Gesamtvolumen = 500 ccm.
20,00	19,98	Gesamtvolumen = 200 ccm.
20,00	20,00	Gesamtvolumen = 100 ccm.
5,00	5,00	2 n HCl; 25°
3,00	2,98	2 n HCl; 25°

ccm 0,1 n K_2CrO_4	ccm 0,1 n ThH	Bemerkungen:
3,00	2,98	Neben: $FeCl_3$
3,00	2,99	Neben: $FeCl_3$
3,00	3,00	Neben: $CuSO_4$
3,00	2,98	Neben: $FeCl_3$ u. $CuSO_4$
3,00	3,00	Neben: Ni; CO; Mn; Zn u. Al.
3,00	2,99	Neben: Cd; Bi; Pb.
3,00	2,99	Neben: 2 ccm 70%ig. $HClO_4$
3,00	3,01	Neben: 200 mg Ammonmolybdat.

Alle diese zugesetzten Metallionen stören also nicht. Besonders auffällig ist, daß Fe III- und Cu II-Ionen nicht stören. Der Grund ist im theoretischen Teil bereits besprochen worden.

Rhodan, Cyan und Oxalsäure stören durch ihre reduzierende, Persulfat, Chlorat, Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure durch ihre oxydierende Wirkung.

ccm 0,1 n K_2CrO_4	ccm 0,1 n ThH	Bemerkungen:
3,00	3,48	Neben: Persulfat
3,00	2,60	Neben: Oxalsäure
3,00	1,55	Neben: Rhodanid
3,00	2,50	Neben: Cyanid
4,00	4,22	2 n HNO_3
4,00	4,43	Neben Chlorat.

Chrombestimmung in legierten Stählen.

Die von der Firma Fried. Krupp mit Angabe der Zusammensetzung zur Verfügung gestellten Stahlproben wurden nach der Vorschrift von R. Lang[1]) gelöst und oxydiert:

Etwa 1 g des Stahls wird in 20 ccm 20%iger Schwefelsäure gelöst, die so erhaltene Lösung wird mit 2 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt, erwärmt und zur vollständigen Vertreibung der nitrosen Gase gekocht. Dann fügt man 20 ccm 5 n Schwefelsäure, 3 ccm 0,1 n Silbernitratlösung und zur Oxydation 2 g festes Ammonpersulfat hinzu. Nach dem Erkalten verdünnt man auf etwa 120 ccm und kocht zur vollständigen Oxydation 5 Minuten, fügt 10 ccm Salzsäure (1 : 1) hinzu und kocht zur vollständigen Vertreibung des Chlors. Von dem gelblich-weißen Niederschlag wird abfiltriert und das so erhaltene Filtrat nach dem Erkalten in der oben angegebenen Weise das Chrom titrimetrisch bestimmt.

Stahl I.

0,47% C; 0,31% Si; 0,37% Mn; 0,013% P;
0,99% Ni; **1,39% Cr.**

Gefunden: **1,30% Cr; 1,31% Cr.**

Stahl II.

0,75% C; 0,16% Si; 0,3% Mn; 0,16% Ni 17,2% W;
0,19% V; **4,05% Cr.**

Gefunden: **4,04% Cr; 4,14% Cr; 4,07% Cr.**

Stahl III.

0,66% C 0,29% Si; 0,21% Mn; 19,3% W; 0,68% Mo;
1,5% V; 4,54% Co; **3,97% Cr.**

Gefunden: **3,73% Cr; 3,80% Cr; 3,78% Cr.**

Außerdem wurde ein Chromnickelstahl untersucht und sein Chromgehalt nach Oxydation mit Überchlorsäure zu 17,6%; 17,5% gefunden.

1) R. Lang: Z. analyt. Ch. 86, 298 (1931).

Thioharnstoffbestimmung in Komplexsalzen.

Die Chromattitration wurde, wie schon erwähnt, dazu benutzt, um den Thioharnstoffgehalt der neu dargestellten Komplexsalze festzustellen. Hierzu wird eine abgewogene Menge des Komplexsalzes in Wasser gelöst und mit dieser Lösung angesäuerte, bekannte Chromatlösung in der üblichen Weise titriert.

$2\,Pb(NO_3)_7 \cdot 11\,ThH.$

763,05 mg des Salzes wurden mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Verbrauch im Mittel aus vier Titrationen für 10 ccm 0,01 n Kaliumchromatlösung = 1,79 ccm dieser Lösung.

Gefunden: 55,72% ThH theoretischer Wert = 55,83.

$Pb(ClO_4)_2 \cdot 6\,ThH.$

754,89 mg des Salzes wurden mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt. Verbrauch im Mittel aus vier Titrationen für 10 ccm 0,01 n Kaliumchromatlösung = 4,80 ccm.

Gefunden: 52,51% ThH theoretischer Wert = 52,83%.

$TlClO_4 \cdot 4\,ThH.$

566,2 mg des Salzes wurden auf 100 ccm aufgefüllt. Verbrauch im Mittel aus vier Titrationen für 10 ccm 0,01 n Kaliumchromatlösung = 2,70 ccm dieser Lösung.

Gefunden: 49,78% ThH theoretischer Wert = 50,05%.

Bestimmung von Bleichromat.

Eine abgewogene Menge Bleichromat wurde in 100 ccm Salzsäure (1 : 1) gelöst und das Chromat in der üblichen Weise mit Thioharnstoff titriert.

67,29 mg $PbCrO_4$ Verbrauch: 6,22 ccm ThH = 16,02% Cr.
63,99 mg $PbCrO_4$ Verbrauch: 5,92 ccm ThH = 16,04% Cr.
Theoretischer Wert: 16,10% Cr.

X.

Die Bestimmung des Gleichgewichtes.

$$\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!S\!-\!S\!-\!C\!<\!\!\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix} + 3\,KJ + H_2SO_4 \rightleftarrows$$

$$2\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!=\!S + KJ_3 + K_2SO_4$$

Das bei der Oxydation von Thioharnstoff mit Chromat in saurer Lösung entstehende Disulfid wurde auf folgende Weise isoliert:

Eine schwefelsaure Lösung des Chromats wurde mit der aequivalenten Menge Thioharnstoff versetzt, dann wurde so viel absoluter Alkohol zugegeben, daß die Lösung 50%ig war. Unter Eiskühlung schied sich ein mit Chromsulfat verunreinigtes Produkt aus. Unter Preisgabe der Ausbeute wurde dieses Salz mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und gereinigt.

Analyse des so erhaltenen Produkts:

Theoretischer Wert:	Gefunden:
N: 22,57%	21,7%
S: 38,74%	36,1%

Schmelzpunkt: 135° (unter Zersetzung).

Nach der Vorschrift von Boesecken[1]) wurde durch Oxydation des Thioharnstoffs mit Wasserstoffsuperoxyd ein reines Produkt dargestellt.

Angewandt: 5 g Thioharnstoff; 5 g konz. H_2SO_4; 5 g Perhydrol.

Erhalten: 7,8 g Disulfidsulfat = 96% Ausb.

Beide Produkte zeigten dieselben, für die Salze des Disulfids charakteristischen Eigenschaften. Das Disulfid ist in organischen Lösungsmitteln, Alkohol, Aceton, Dioxan, Aether usw. unlöslich, in Wasser hat es sich beim Kochen unter Zersetzung. In Schwefelsäure ist es klar löslich, mit Alkalien, schon mit Natriumbikarbonat, zersetzt es sich unter Schwefelabscheidung, beim Versetzen mit verdünnter Salpetersäure fällt das unlösliche Disulfidnitrat aus. Die schwefelsaure Lösung scheidet aus Kaliumjodid Jod aus und entfärbt Kaliumpermanganat. In der Kälte ist es gegen Chromat vollständig beständig, erst beim Kochen tritt, ebenso wie mit Bromwasser, Oxydation des Schwefels zu Sulfat ein. Gegen Kaliumjodid wirkt das Disulfidsulfat also als Oxydationsmittel. Um festzustellen, ob bei der als Indikator zugesetzten Kaliumjodidmenge eine Indikatorkorrektur nötig war, wurde das Gleichgewicht $SS + 2J' \rightleftarrows J_2 + 2\,Thff$ näher untersucht. Die im Gleichgewicht vorhandene Jodmenge wurde mit dem König-Martens Spektralphotometer bestimmt. Die Extinktion einer Jodlösung ist durch die Einstellung des Gleichgewichts $J_2 + J' \rightleftarrows J_3'$ abhängig von der Jodidkonzentration; mit steigendem Jodidgehalt der Lösung verschiebt sich das Maximum der Extinktion nach kürzeren Wellenlängen.

Um bei den Messungen unabhängig vom Jodidgehalt der Lösung zu sein wurde daher mit dem König-Martens Spektralphotometer der isosbestische Punkt aufgesucht und bei den endgültigen

1) Boesecken: Proc. VXXX, S. 6 (1936).

Versuchen stets bei diesem gemessen. Er liegt, wie die folgenden Messungen zeigen, bei 471,4 mμ

Lösung	1:	10,89 mg J_2	1,5 n H_2SO_4	ohne KJ
„	2:	10,89 mg J_2	1,5 n H_2SO_4	wenig KJ
„	3:	10,89 mg J_2	1,5 n H_2SO_4	KJ im Überschuß
„	4:	5,44 mg J_2	1,5 n H_2SO_4	ohne KJ
„	5:	5,44 mg J_2	1,5 n H_2SO_4	wenig KJ
„	6:	5,44 mg J_2	1,5 n H_2SO_4	KJ im Überschuß
„	7:	2,72 mg J_2	1,5 n H_2SO_4	ohne KJ
„	8:	2,72 mg J_2	1,5 n H_2SO_4	KJ im Überschuß

Lösungen:	Kurbelstellung:
1 gegen 2	1684
1 „ 3	1670
2 „ 3	1690
4 „ 5	1668
4 „ 6	1694
5 „ 6	1686
7 „ 8	1683

Mittelwert: Kurbelstellung 1680 = 471,4 mμ

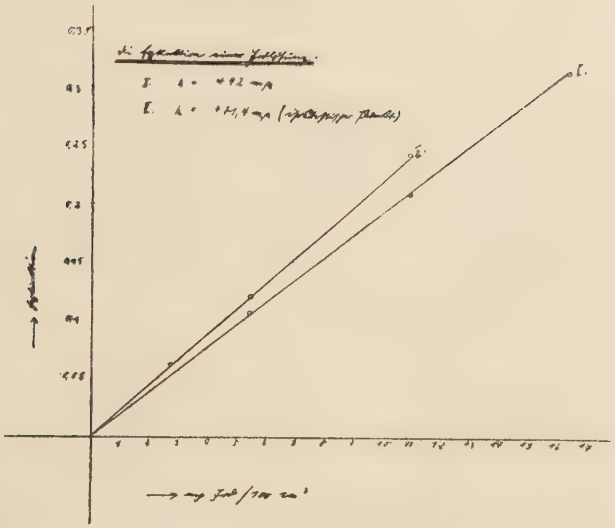
Außerdem zeigten kolorimetrische Messungen, daß sich das Gleichgewicht $J_2 \rightleftarrows J'_3$ bei einem 30-fachen Überschuß von Kaliumjodid vollständig eingestellt hat, praktisch liegt also in einer solchen Lösung alles Jod als J'_3 vor.

Diese Versuche zeigt die folgende Tabelle:

KJ Zusatz:	Extinktion $F_3 = 462$	Extinktion $F_4 = 492$
—	0,111	0,081
3,17-facher Überschuß	0,125	0,070
15,85-facher Überschuß	0,135	0,055
31,77-facher Überschuß	0,141	0,049
79,50-facher Überschuß	0,141	0,049

Weitere Messungen ergaben, daß in dem gemessenen Bereich das Beer'sche Gesetz gilt und die Extinktion in dem Bereich zwischen 0,5 und 3 n Säure unabhängig vom Säuregehalt ist. Gemessen wurde bei $F_4 = 492$.

Jod in mg	Extinktion	Vol.	Bemerkungen:
10,89	0,208	100 ccm;	2 n H_2SO_4
5,44	0,104	100 ccm;	1 n H_2SO_4
10,89	0,208	100 ccm;	1 n H_2SO_4
16,33	0,314	100 ccm;	1 n H_2SO_4
5,44	0,105	100 ccm;	3 n H_2SO_4
10,89	0,208	100 ccm;	0,5 n H_2SO_4



Beim isosbestischen Punkt η=471,4 mμ wurde nun die Extinktion der Jodlösung bestimmt.

T = 17,5°; Gesamtvolumen 100 ccm; 1,5 n H_2SO_4

Jod in mg	d	α_1	α_2	Extinktion =
10,89	2	46,9	19,1	0,2442
5,44	2	38,6	24,7	0,1197
2,72	5	38,5	24,6	0,0604

Mittelwert für 10,89 mg J_2 in 100 ccm = 0,2415
Mittelwert für 1,00 mg J_2 in 100 ccm = 0,0222

Dieser so erhaltene Wert wurde für die folgenden Bestimmungen der unbekannten Jodmenge benutzt.

Zur Feststellung des Gleichgewichts der Reaktion

$$SS + 3\,KJ \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{H_2SO_4}} 2\,Th\,H + KJ_3 + K_2SO_4\,,$$

wobei die für die Einstellung wesentliche Gleichung lautet SS + 3 J' $\rightleftarrows$ J'$_3$ + 2 ThH, werden wechselnde Mengen Disulfidsulfat mit Jodkalium in ausreichend saurer Lösung (1,5 n H_2SO_4) zum Umsatz gebracht und die ausgeschiedene Jodmenge kolorimetrisch bestimmt. In einer weiteren Versuchsreihe wurde zu dem Gemisch auch Thioharnstoff zugesetzt. Die Berechnung ergibt sich dann wie folgt:

Beispiel: Versuch Nr. 1.

Eingegeben: 500 mg Disulfidsulfat; 600 mg Kaliumjodid, aufgefüllt auf 100 ccm. Ausgeschieden wurden 7,45 mg Jod. Die ausgeschiedene Jodmenge entspricht 9,76 mg Kaliumjodid oder 7,29 mg Disulfidsulfat, die infolge der Reaktion verbraucht wurden, und 4,47 mg Thioharnstoff, der bei der Reaktion entstand.

Außerdem verbraucht das ausgeschiedene Jod pro Molekül noch 1 Molekül Kaliumjodid zur Bildung des KJ_3Komplexes, dessen praktisch vollständige Bildung wegen des großen Jodidüberschusses hier angenommen werden darf.

In der im Gleichgewicht befindlichen Lösung sind also vorhanden:

585,37 mg KJ	log [J']	= 0,54721 — 2
492,70 mg SS	log [SS]	= 0,29765 — 2
11,17 mg J_3	log [J'3]	= 0,46806 — 4
4,47 mg ThH	log [ThH]	= 0,76909 — 4

$$K = \frac{[J']^3 \cdot [SS]}{[J'_3] \cdot [ThH]^2} = 0{,}88 \cdot 10^4$$

In gleicher Weise sind die in den folgenden Tabellen angegebenen Konstanten bestimmt.

1) 500 mg S S; d = 10 cm; t = 17,5° 100 ccm; 1,5 n H_2SO_4.

a) ohne zusätzlichen Thioharnstoff.

mg KJ	Extinktion	mg Jod	log K
600	0,1654	7,450	3,94304
400	0,1165	5,253	3,86122
300	0,0884	3,985	3,84752
200	0,0552	2,460	3,93568
100	0,0246	1,109	4,09122
50	0,0150	0,679	3,81186

b) mit zusätzlichem Thioharnstoff.

mg KJ	mg ThH	Extinktion	mg Jod	log K
800	1,903	0,1477	6,65	4,13048
600	1,903	0,1027	4,63	3,82107
400	1,903	0,0613	2,76	4,05298
200	1,903	0,0192	0,86	3,99698
800	3,805	0,1021	4,61	4,20005
600	3,805	0,0676	3,04	4,14432
400	3,805	0,0355	1,60	4,04583
800	7,610	0,0650	2,92	4,09816
600	7,610	0,0393	1,77	4,01201
400	7,610	0,0143	0,64	3,99806

2) 250 mg S S; d = 10 cm; t = 17,5° 100 ccm; 1,5 n H_2SO_4.

a) ohne zusätzlichen Thioharnstoff.

mg KJ	Extinktion	mg Jod	log K
600	0,1228	5,538	4,02568
400	0,0881	3,973	3,92032
300	0,0663	2,987	3,92892
200	0,0430	1,937	3,96750
100	0,0215	0,969	3,96785
50	0,0119	0,537	3,93349

b) mit zusätzlichem Thioharnstoff.

mg KJ	mg ThH	Extinktion	mg Jod	log K
800	1,903	0,1169	5,27	4,06193
600	1,903	0,0770	3,47	4,08264
400	1,903	0,0417	1,88	4,06391
200	1,903	0,0116	0,52	4,01318
800	3,805	0,0764	3,44	4,12785
600	3,805	0,0489	2,10	4,09899
400	3,805	0,0237	1,07	3,98134
800	7,610	0,0381	1,58	4,14650
600	7,610	0,0186	0,85	4,09844
400	7,610	0,0063	0,35	—

3) 100 mg S S; d = 10 cm; t = 17,5° 100 ccm; 1,5 n H_2SO_4.

mg KJ	Extinktion	mg Jod	log K
600	0,0877	3,954	4,08539
400	0,0611	2,754	4,00978
300	0,0438	1,976	4,07264
200	0,0332	1,497	3,90745
100	0,0175	0,789	3,84103
50	0,0110	0,496	—

4) 50 mg S S; d = 10 cm; t = 17,5° 100 ccm; 1,5 n H_2SO_4.

mg KJ	Extinktion	mg Jod
600	0,0564	2,55
400	0,0418	1,88
200	0,0153	0,69

Mittelwert aus 36 Versuchen:

10 g K = 3,97848

$K = 0{,}95 \cdot 10^4$.

Aus den Tabellen geht hervor, daß die Jodausscheidung ohne Thioharnstoffzusatz direkt proportional der Jodkonzentration ist, wie es graphisch in Fig. III nochmals dargelegt ist. Diese Abhängigkeit ergibt sich auch aus der Reaktionsgleichung, wenn man bedenkt,

daß die Thioharnstoffkonzentration ihrerseits wieder eine Funktion der ausgeschiedenen Jodmenge ist. Es ist $[ThH] = \frac{1}{2}[J'_3]$

Eingesetzt in die Gleichung

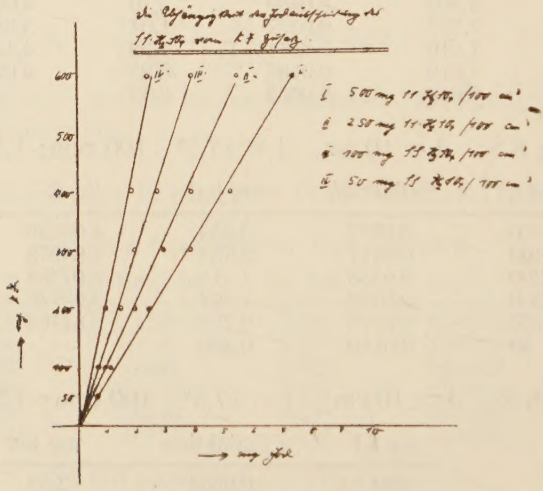
$$K = \frac{[J']^3 \cdot [SS]}{[J'_3] \cdot [ThH]^2}$$

ergibt sich:

$$K = \frac{[J']^3 \cdot [SS]}{\frac{1}{4}[J_3']^3}$$

$$[J_3'] = [J']^3 \cdot \sqrt[3]{\frac{4 \cdot [SS]}{K}}$$

also eine lineare Abhängigkeit der beiden Konzentrationen.



Um den auf Grund der Reaktionskonstanten zu erwartenden Titrierfehler zu berechnen, wurde gemäß der Gleichung

$$[ThH]^2 = \frac{[J']^3 \cdot [SS]}{[J_3'] \cdot K}$$

die Thioharnstoffkonzentration ermittelt, die beim Endpunkt der Titration vorhanden sein muß, um die Konzentration an freiem Jod soweit herabzudrücken, daß die Jodstärkereaktion ausbleibt. Nach

den Angaben von Kolthoff[1]) kann die geringste Jodkonzentration, die unter dem bei der Chromattitration vorliegenden Bedingungen noch eine erkennbare Blaufärbung mit Stärke gibt, zu $2 \cdot 10^{-5}$ n an Jod angenommen werden. Setzt man diesen Wert in obige Gleichung ein, so ergibt sich die Menge 0,1 n Thioharnstofflösung, die man über den Aequivalenzpunkt hinaus zusetzen muß.

Folgende Beispiele einiger Titrationen wurden in dieser Weise durchgerechnet:

Gesamtvolumen nach Beendigung der Titration 100 ccm. Titriert wurden 40 ccm 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung mit 0,1 n ThH-Lösung. Als Indikator wurde 10 mg KJ zugesetzt und eine ausreichende Menge Stärkelösung. In diesem Fall sind neben 0,26 mg Jod 0,16 mg Thioharnstoff im Gleichgewicht, das entspricht einem Überschuß von 0,021 ccm 0,1 n Th-Lösung. Auf 40 ccm verbrauchte Lösung ist also der theoretisch zu erwartende Titrierfehler 0,05%.

In gleicher Weise ergeben die Beispiele:

20 cm 0,1 n $K_2Cr_2O_7$ einen Überschuß von 0,015 ccm 0,1 n ThH
10 cm 0,1 n $K_2Cr_2O_7$ einen Überschuß von 0,010 ccm 0,1 n ThH
5 cm 0,1 n $K_2Cr_2O_7$ einen Überschuß von 0,0075 ccm 0,1 n ThH

Wie sich aus der Gleichung (siehe Seite 38) ergibt, sinkt der erforderliche Thioharnstoffüberschuß mit abnehmender Empfindlichkeit des Jodnachweises im Endpunkt der Titration. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Verhältnisse bei der praktischen Durchführung der Analyse (etwas erhöhte Temperatur und andere Einflüsse) noch günstiger liegen als die angeführten Berechnungen zeigen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Dozent Dr. Mahr danke ich herzlich für die Förderung und Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ.

1) I. M. Kolthoff: Die „Maßanalyse", 2. Teil, Seite 365, 2. Aufl. Berlin 1930.

Lebenslauf

Am 6. August 1911 wurde ich, Hertha Ohle, als Tochter des Vermessungsrats Karl Ohle in Hanau am Main geboren.

Nach vier Volksschul- und drei Privatschuljahren in Frankenberg (Eder) besuchte ich von Ostern 1925 bis Ostern 1931 die dortige Edertalschule — Deutsche Oberschule in Aufbauform — und bestand dort Ostern 1931 die Reifeprüfung. Von Ostern 1931 an studierte ich in Marburg Chemie und bestand im Sommer 1934 den ersten Teil, im Herbst 1936 den zweiten Teil des chemischen Verbandsexamens. Von Herbst 1936 bis zum Sommer 1938 war ich unter Leitung von Herrn Dozent Dr. phil. habil. C. Mahr mit der Ausführung dieser Arbeit beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren:

Baars, Bersin, Claussen, Criegée, Dittler, Grüneisen, Mahr, Meerwein, Reiff, Strecker, Thiel, Weigel.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.